

REC'D 31 AUG 2004

PCT

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

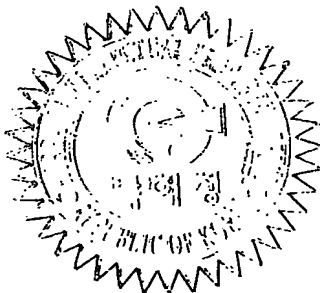
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0056168
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 08월 13일
Date of Application AUG 13, 2003

출원인 : 주식회사 루벤틱스
Applicant(s) LUVANTIX CO., LTD.

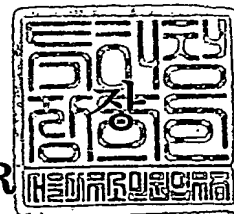
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 06 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.08.13
【발명의 명칭】	대전 방지 특성을 가진 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	PHOTOCURABLE AND ANTISTATIC RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL FIBER COATING
【출원인】	
【명칭】	주식회사 루벤텍스
【출원인코드】	1-2002-005477-0
【대리인】	
【성명】	이현실
【대리인코드】	9-1999-000366-5
【포괄위임등록번호】	2002-034287-0
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	2002-034285-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이대성
【성명의 영문표기】	LEE,Dae Sung
【주민등록번호】	680110-1025734
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 세종아파트 649동 1004호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	민경범
【성명의 영문표기】	MIN,Kyoung Beom
【주민등록번호】	711011-1009419
【우편번호】	425-180
【주소】	경기도 안산시 본오1동 906-9 203호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 류재명
 【성명의 영문표기】 RYU, Jae Myoung
 【주민등록번호】 721115-1644616
 【우편번호】 425-180
 【주소】 경기도 안산시 본오동 947-2
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최해욱
 【성명의 영문표기】 CHOI, Hae Woog
 【주민등록번호】 741215-1224111
 【우편번호】 420-031
 【주소】 경기도 부천시 원미구 상3동 500-5 2122동 1303호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김용민
 【성명의 영문표기】 KIM, Yong Min
 【주민등록번호】 760103-1042536
 【우편번호】 425-020
 【주소】 경기도 안산시 고잔동 717번지 강희그랜드오피스텔 405호
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의
 한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
 이현실 (인) 대리인
 장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	5 면	5,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	13 항	525,000 원
【합계】		559,000 원
【감면사유】	소기업 (70%감면)	
【감면후 수수료】		167,700 원

10-20056168

출력 일자: 2004/6/18

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 모노머, 광개시제, 및 대전방지제를 포함하는 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 코팅 조성물은 광섬유의 코팅층에 대전방지 기능을 부여하여 고속 양산 공정에서 발생할 수 있는 정전기에 의한 공정 불량을 최소화 할 수 있다.

【색인어】

광섬유 코팅용 고분자, 광중합형 반응성 아크릴레이트 올리고머, 대전방지 코팅제, 모노머

【명세서】

【발명의 명칭】

대전 방지 특성을 가진 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 수지 조성물{PHOTOCURABLE AND ANTISTATIC RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL FIBER COATING}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 광섬유 코팅용 고분자 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 대전방지 특성을 부여한 광섬유 자외선 경화형 고분자 코팅 조성물로서, 1500 rpm 이상의 작업 공정에서도 정전기적 반발에 따른 광섬유의 궤도 이탈로 인한 공정 중단, 코팅 불균일에 따른 기하구조 이상이나 보빈(Bobbin: 광섬유의 실패)에 감길 때 발생할 수 있는 적체 구조 불량에 따른 문제를 방지할 수 있어 점점 고속화되는 양산 작업 공정을 보다 원활하게 처리 할 수 있게 하는 코팅 조성물에 관한 것이다.
- <2> 최근 자외선 경화형 수지를 이용한 코팅 방법이 열경화형 수지를 이용하는 방법에 비해 반응시간이 짧고, 에너지 효율이 높으며, 경화시 높은 온도를 요구하지 않을 뿐 아니라, 장치 및 설비를 간소화할 수 있는 등 생산성 측면에서 많은 장점을 가지고 있으므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <3> 일반적으로, 광섬유 한 가닥의 직경은 0.1 내지 1mm이며 한 가닥씩 인출되기 때문에 제조 시 발생하는 미세한 위상 차이나 인장력의 차이 등에 따라 그 품질이 매우 민감하게 변화된다. 또한, 광섬유는 인출 시부터 1차, 2차 재료 및 잉크 재료, 리본 재료 등의 고분자 코팅

재료가 사용되는데 이에 따른 코팅 재료의 특성과 경화 기술이 개발되어 있다. 그러나, 광섬유 코팅용 고분자 재료들은 최근 작업 속도의 향상이 요구되어짐에 따라 경화 속도의 향상으로만 개발되었으나 품질 개선과 공정 개선을 위해 광섬유 코팅 재료의 영구 대전 방지성 기능에 대한 연구는 전무한 상태이다.

<4> 일반적으로 정전기의 발생은 전자 기기나 OA 기기 등에서 회로의 오작동이나 메모리 파괴 등의 여러 가지 장애로 나타나기 때문에 여러 가지 대전 방지 기술이 적용되고 있으며 그 연구도 활발히 진행 중이다. 현재 사용중인 광섬유 제조 설비들에는 제전 장치가 일부 장착되어 적용되고 있으나 연속 작업 공정에서 정전기적 반발에 따른 광섬유의 궤도 이탈로 인한 공정 중단, 코팅 불균일에 따른 기하구조 이상이나 보빈(bobbin: 광섬유의 실패)에 감길 때 발생할 수 있는 적체 구조 불량에 따른 문제를 방지할 수 없어 점점 고속화되는 양산 작업 공정을 보다 원활하게 처리하는데 문제가 있다. 더욱이 공정의 연속 작업 시 제전기 자체에서 고열이 발생되며 심지어 작업자가 감전될 위험도 내재되어있다.

<5> 종래에 사용되어 왔던 광섬유 코팅용 재료는 대전 방지성을 부여하지 않았고, 따라서 코팅된 재료의 표면은 정전기를 발생시켜 작업 중의 여러 가지 문제를 야기할 수 있다. 이러한 정전기적 불균일은 코팅 상태와 광섬유의 기하 구조의 불균일을 초래할 수 있으며 코팅 두께의 차이가 발생함에 따라 외부 요인에 의하여 일부 탈피 현상이 일어나게 된다. 상기 탈피현상은 광섬유의 특성을 저하시키는 원인이 된다.

<6> 대부분의 고분자 재료는 절연 저항이 높기 때문에 약간의 마찰에 의해서도 정전기가 발생되며 또한 발생된 정전기를 흘려버리지 못하여 표면에 축적하는 성질을 가지고 있다. 따라서 빠른 작업 속도로 제조되는 일련의 광섬유 제조 공정은 광섬유의 표면이 마찰되어 항상 대전되어 있다고 할 수 있으며 표면의 정전기로 인해 보빈에 감겨질 때 균일한 상태가 유지되기

어려워 적층된 광섬유가 궤도를 이탈하여 작업이 중단되거나 적층된 광섬유의 공급 발생에 따른 인장 하중의 불균등으로 제조된 광섬유의 광학적, 기계적 특성을 악화시킬 수 있다. 또한 공기 중의 먼지를 흡착하여 표면을 오염시키며, 작업자로 하여금 전기 감전 등의 불안감을 주게 된다.

- <7> 광섬유 제조 시 발생하는 정전기에 의한 피해는 정도가 약하기는 하지만 장비에 제전기를 달아 광섬유가 이것을 통과하게 하는 종래 방법은 단지 일시적인 정전기의 제거 방법으로 영구 제전을 시킬 수는 없기 때문에 언제든지 다시 마찰되면 정전기를 발생시킨다. 기본적으로 후공정이 많은 광섬유의 경우 대전 방지에 대한 대책은 공정 중 발생 가능한 정전기를 사전에 예방하여 작업에 편의성을 줄 수 있다. 실제로 정전기의 발생은 두 물체의 접촉 및 분리에 의해 발생하는 접촉 대전, 물체의 마찰에 의한 마찰 대전, 그리고 밀착되어 있던 물체가 떨어질 때 발생하는 박리 대전 등 다양한 원인에 의하여 발생된다. 이러한 현상들은 모두가 광섬유 코팅 작업을 포함하는 후공정에서 나타날 수 있으며 이와 같은 정전기 장해를 방지하기 위해 코팅 면의 전기 특성, 특히 표면 고유저항을 제어할 필요가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 따라서 본 발명은 상기 문제점을 해결하여, 광섬유 코팅용 고분자 재료에 대전방지 특성을 부여하여 광섬유의 인출 시 발생될 수 있는 정전기로 인한 광섬유의 불균일한 기하구조 혹은 불균일한 코팅 두께에 따른 광섬유 외경의 안정성을 확보하고, 빠른 작업 속도에서 발생되

는 마찰 정전기로 인한 궤도 이탈과 이에 따른 공정 중단 등을 방지하여 생산성 향상을 도모하고자 하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <9> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 광 중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, (B) 반응성 모노머, (C) 광 개시제, 및 (D) 대전방지제, 그리고 임의의 (E) 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물을 제공한다.
- <10> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <11> (A) 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(polymerizable urethane acrylate oligomer)
- <12> 본 발명에 사용되는 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)는 (i) 폴리올 공중합체(polyol copolymer), (ii) 폴리이소시아네이트(polyisocyanate), (iii) 아크릴레이트 알코올, (iv) 우레탄 반응촉매 및 (v) 중합개시제를 포함하는 조성물로부터 합성될 수 있다.
- <13> 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)는 대전방지성 코팅용 수지 조성물의 40 내지 70 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 40 중량% 미만인 경우에는 수지 조성물의 경화 수축률이 증가하여 마이크로 벤딩에 의한 광 손실이 증가하는 문제점이 있으며, 70 중량%를 초과하는 경우에는 작업 점도가 높아져 작업성에 문제점이 있다.
- <14> 상기 올리고머(A)를 구성하는 성분들은 다음과 같다.
- <15> (i) 폴리올 공중합체
- <16> 폴리올 공중합체(i)는 분자량이 100 내지 10,000이며, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 의 반복단위를 포함하는 것이 바람직하다.

<17> 상기 폴리올 공중합체(i)의 바람직한 예로는, 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol), 폴리에테르 폴리올(polyether polyol), 폴리카보네이트 폴리올(polycarbonate polyol), 폴리카프로락톤 폴리올(polycaprolactone polyol), 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체(tetrahydrofuran propyleneoxide ring opening copolymer) 등이 있으며, 상기 폴리올 공중합체는 상기 광 중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물의 5 내지 30 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<18> 상기 폴리올 공중합체(i)는, 경우에 따라 솔비탄 지방산 에스테르(sorbitan fatty acid ester), 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르(polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester) 중에서 선택된 1종 이상과 혼합하여 함께 사용될 수 있다.

<19> 상기 솔비탄 지방산 에스테르의 예로는 솔비탄 모노라우레이트, 솔비탄 모노팔미테이트, 솔비탄 모노스테아레이트, 솔비탄 트리스테아레이트, 솔비탄 모노올리에이트, 솔비탄 세스퀴올리에이트, 솔비탄 트리올리에이트가 있으며, 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르는 솔비탄 지방산 에스테르에 폴리옥시에틸렌이 부가된 물질이다.

<20> 더욱 바람직하기로는 폴리에스테르 폴리올 또는 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체에 대해 솔비탄 지방산 에스테르 또는 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르를 1 내지 50 중량% 사용하는 것이 좋다.

<21> (ii) 폴리이소시아네이트

<22> 폴리이소시아네이트(ii)의 바람직한 예로는 2,4-톨리엔다이이소시아네이트(2,4-tolyenediisocyanate), 2,6-톨리엔다이이소시아네이트, 1,3-크실렌다이이소시아네이트(1,3-xylenediisocyanate), 1,4-크실렌다이이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이이소시아네이트

(1,5-naphthalenediisocyanate), 1,6-헥산다이이소시아네이트(1,6-hexanediisocyanate), 이소포론다이이소시아네이트(isophoronediiisocyanate; IPDI) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 폴리이소시아네이트(ii)는 상기 올리고머(A)의 20 내지 40 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<23> (iii) 아크릴레이트 알코올

<24> 아크릴레이트 알코올(iii)은 하나 이상의 (메타)아크릴레이트 및 히드록시기를

포함하며, 이의 바람직한 예로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트

(2-hydroxyethyl(meth)acrylate), 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 네오펜틸글리코모노(메타)아크릴레이트, 4-히드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 아크릴레이트 알코올(iii)은 상기 올리고머(A)의 20 내지 35 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<25> (iv) 우레탄 반응촉매

<26> 우레탄 반응촉매(iv)는 우레탄 반응중에 소량 첨가되는 촉매로서, 이의 바람직한 예로는 구리 나프티네이트(copper naphthenate), 코발트 나프티네이트, 아연 나프테이트, n-부틸틴라우레이트(butyltinlaurate), 트리스틸아민(tristhylamine), 2-메틸트리에틸렌디아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 반응촉매(iv)는 상기 올리고머(A)의 0.01 내지 1 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<27> (v) 중합개시제

<28> 중합개시제(v)의 바람직한 예로는 하이드로퀴논(hydroquinone), 하이드로퀴논모노메틸에테르, 파라-벤조퀴논, 페노티아진 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 올리고머(A)의 0.01 내지 1 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<29> 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)는 각각의 성분들로부터 다음과 같이 합성될 수 있다:

<30> 폴리올 공중합체(i), 선택적으로 솔비탄 폴리에스테르 화합물, 및 중합개시제(v)를 반응기에 넣은 후 30분 내지 1시간 동안 진공감압하고, 수분과 이소시아네이트와의 부반응을 방지하기 위하여 수분을 제거한다. 수분이 제거된 상기 혼합물을 40 내지 65 °C의 온도로 30분 내지 1시간 유지시킨 후, 폴리이소시아네이트(ii)를 분할형식으로 가하여 200 내지 300 rpm으로 교반하면서, 사용되는 총 촉매(iv)의 1/3 가량을 첨가한다. 이때 발열이 심하므로 주의하여야 한다. 발열 종료 후 온도를 50 내지 75 °C로 유지하면서 IR 상에 -OH 피크가 소멸될 때까지 반응시킨다. 반응시간은 2 내지 3시간 정도이다. 상기 반응 종료 후 아크릴레이트 알코올(iii)을 가해 준다. 이때도 역시 발열이 심하므로 주의가 필요하다. 상기 발열 종료 후 60 내지 80 °C로 승온하고, 나머지 촉매(iv)를 가하여 IR 상에 -NCO 피크가 소멸할 때까지 반응시켜 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)를 수득한다.

<31> (B) 광중합성 모노머

<32> 본 발명에서 사용되는 광중합성 모노머(B)는 고분자 구조를 갖는 상기 올리고머(A)와의 작업 점도를 맞추기 위하여 저분자량의 모노머를 사용한다. 또한, 피도면과의 접착력 향상을

위하여 접착력 증가 효과를 나타내는 모노머를 부가 사용한다. 상기 모노머는 분자 구조내에 하나 이상의 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 또는 비닐기를 가지며, 1 내지 3개 또는 그 이상의 다양한 관능기를 가진 모노머를 사용할 수 있으며, 특히 필름 상태에서 높은 인장강도를 가지면서 낮은 경화수축률을 갖는 것이 바람직하다. 이의 바람직한 예로는 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트(IBOA), 이소보닐메타아크릴레이트, N-비닐피롤리돈(N-VP), 비스페놀 에톡실레이트 디아크릴레이트, 에톡실레이트 페놀 모노아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 디아크릴레이트(polyethyleneglycol 200 diacrylate), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가형 트리에틸프로판트리아크릴레이트(ethyleneoxide-addition triethylolpropanetri acrylate; Eo-TMPTA), 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 에톡실레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate), 에톡실레이티드 노닐페놀 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 에톡실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들의 혼합물이 있다.

33> 상기 성분외의 기타 알콕시레이티드 노닐페놀 아크릴레이트(alkoxylated nonylphenol acrylate), 알콕시레이티드 3관능기 아크릴레이트 에스터(alkoxylated trifunctional acrylate ester), 메탈릭 디아크릴레이트(metallic diacrylate), 3관능기 아크릴레이트 에스터(trifunctional acrylate ester), 3관능기 메타크릴레이트 에스터(trifunctional methacrylate ester) 및 이들의 혼합물이 사용될 수도 있다.

<34> 상기 광중합성 모노머(B)는 광섬유 코팅용 수지 조성물의 15 내지 50 중량%의 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 15 중량% 미만일 경우에는 고 점도의 상기 올리고머 합성물(A)을 작업 점도인 4,000 내지 8,000 cps(25℃)까지 희석시키는 것이 어려우며, 50 중량%를 초과하는 경우에는 경화시 필름의 경화수축률이 커져서 벤딩에 의한 광 손실의 문제점이 있다.

<35> (C) 광개시제

<36> 본 발명에서 사용되는 광개시제(C)는, 광섬유 코팅이 1,500 m/min 이상의 빠른 라인 속도를 유지하며 이루어지므로, 수지 자체의 빠른 경화속도를 유지하기 위하여 첨가된다. 상기 광개시제(C)는 자외선 에너지를 받아 자유 라디칼을 형성하고 수지 내의 이중 결합을 공격하여 중합을 유도한다. 이의 바람직한 예로는 상업적으로 수득가능한 시바가이키(Ciba Geigy)사의 Irgacure#184 (히드록시시클로헥실페닐케톤(hydroxycyclohexylphenylketone)), Irgacure#907 (2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노-프로판-1-온(2-methyl-1[4-(methythio)phenyl]-2-morpholino-propan-1-on)), Irgacure#500 (히드록시케톤과 벤조페논(hydroxy-ketones and benzophoenone)), Irgacure#651 (벤질디메틸케톤(benzildimethyl-ketone)), Darocure#1173(2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)), Darocure#116, CGI#1800 (비스아실포스핀옥사이드(bisacyl phosphine oxide)) 및 CGI#1700 (비스아실포스핀옥사이드와 벤조페논(bisacyl phosphine oxide and hydroxy ketone))으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 광개시제(C)는 광섬유 코팅용 수지 조성물의 0.5 내지 10 중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

<37> (D) 대전방지제

<38> 본 발명에서 사용되는 대전방지제는 광섬유 코팅에 대전 방지 특성을 향상하기 위해서 투입되어진다. 상기 대전방지제는 수분을 함유하고 있지 않는 것이 바람직하며, 상업적으로 시판하는 모어켄(Morechem)사의 Morestst ES-1200(비이온 아민계), Morestst ES-1801(비이온 아민계), Morestst ES-1895(다가 알콜의 지방산 에스테르), Morestst ES-2200(비이온 아민계), Morestst ES-2300(비이온 아민계), Morestst ES-2400(비이온 아민계), Morestst ES-2500(지방족 아미드(fatty amide)), Morestst ES-3000, Morestst ES-3300, Morestst ES-6000(양이온계 혼합물과 이소프로필알콜), Morestst ES-6500, 셀 케미칼(Cell Chemical)사의 Celtex-ASA, Celtex-AS7(알킬베타인(alkyl betain))으로 이루어지는 군으로부터 선택하는 것이 바람직하다.

<39> 상기 대전방지제는 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 조성물에 있어서 1 내지 30 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하다.

<40> (E) 안료

<41> 본 발명의 조성물은 경우에 따라 착색이 필요할 경우 안료를 포함할 수 있다. 상기 안료로는 바스프(BASF)사의 Paliotol Black L 0080(아닐린계(aniline)), Paliogen Black L 0086(페릴렌(perylene)계), Paliotol Yellow L 0962 HD(퀴노프탈론계), Paliotol Yellow L 1772(니켈 착화합물), Paliotol Orange L 2930 HD(피라졸로-퀴나졸론계), Paliogen Red L 3880 HD(페릴렌계), Paliogen Red L 4120(페릴렌계), Heliogen Blue L 7101F(구리-프탈로시아닌계(Cu-phthalocyanine-beta)), Heliogen Green L 8731(구리-프탈로시아닌계(Cu-phthalocyanine-chlor)), 시바가이시사의 Irgalite Yellow G0(아릴아미드계(arylamide)),

Cromopthal Red BRN(아조 콘덴세이션(azo condensation)), Irgalite Red FBL, Irgalite Blue GLNF(구리-프탈로시아닌계(Cu-phthalocyanine-beta)), Irgazin Blue A3RN(인단스론계(indanthrone)), 대한스위스화학 사의 Daihan Yellow D525(디아릴리드아닐리드계(diarylide anilide)), Daihan Yellow D581(디아릴리드디메톡시클로로아닐리드(diarylide dimethoxy chloroanilide)), Daihan Orange D513(디아릴리드피라졸론(diarylide pyrazolone)), Daihan Red C140, Daihan Red 2B235(아조계(azo)), Daihan Blue 3700(구리-프탈로시아닌계(Cu-phthalocyanine-alpha)), Daihan Blue 8700(구리-프탈로시아닌계(Cu-phthalocyanine-beta))등이 있으며, 안료는 사용시 광섬유 코팅용 광경화 고분자 조성물중에 1 내지 10 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하다.

<42> 본 발명의 광섬유 코팅용 수지 조성물을 제조하는 방법은 다음과 같다:

<43> 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A), 반응성 모노머(B), 광개시제(C), 대전방지제(D) 및 임의로 안료(E)를 포함하는 조성물을 반응기에 부가하고, 15 내지 50℃의 온도, 60% 이하의 습도에서 분산 임펠라를 사용하여 1000 rpm 이상의 균일한 속도로 교반하면서 반응시킨다. 반응 온도가 15℃ 미만일 경우에는 올리고머(A)의 점도가 상승하여 공정상의 문제점이 발생하고, 온도가 50℃를 초과할 경우에는 광개시제(C)가 라디칼을 형성하여 경화반응을 일으킨다. 반응 습도가 60%를 초과할 경우에는 생성된 수지 조성물이 이어지는 코팅 공정중에 기포를 발생시키고, 미반응 물질이 공기중의 수분과 반응하는 부반응이 발생하는 문제점을 갖는다. 또한 교반 속도가 1,000 rpm 미만이면 배합이 잘 이루어지지 않을 수 있다.

<44> 본 발명의 광섬유 대전방지성 코팅용 수지 조성물을 이용하여 광섬유를 제조할 경우, 종래의 광섬유에 비해 매우 양호한 대전방지 특성을 나타내어, 광섬유 이송 시 정전기적 반발에 따른 광섬유의 꺾고 이탈로 인한 공정 중단, 코팅 불균일에 따른 기하구조 이상이나 보빈

(Bobbin: 광섬유의 실패)에 감길 때 발생할 수 있는 적체 구조 불량에 따른 문제를 방지할 수 있어 점점 고속화되는 광섬유 양산 작업 공정을 보다 원활하게 처리 할 수 있다.

<45> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<46> 실시예

<47> 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)의 제조

<48> 제조예 1

<49> 2L 플라스크에 다이올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000)(제조원: BASF Corporation) 885.5g, 메틸프로필렌 다이올(분자량 90)(제조원: 알드리치(Aldrich)) 48.8 g 및 이소포론다이이소시아네이트(IPDI)(제조원: 라이온델 케미칼 캄파니(Lyondell chemical company)) 634.5 g을 혼합한 후, 40 내지 50 ℃로 온도를 증가시키면서 n-부틸티라우레이트(DBTL)(제조원: 송원산업) 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 온도를 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논 모노메틸에테르(HQMEA)(제조원: 이스트만(eastman)) 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA)(제조원: 니폰 쇼쿠바이(Nippon Shokubai)) 427 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면,

DBTL 2 g을 첨가하고 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하면서 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켜, 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 제조하였다.

<50> 제조예 2

<51> 2L 플라스크에 다이올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 860.5g, 메틸프로필렌 다이올(분자량 90)을 57.2 g, 2,4-톨루엔 다이이소시아네이트 674.5 g을 혼합한 후 40 내지 50 ℃로 온도를 올려 n-부틸타우레이트(DBTL) 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMME)2.15 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA) 450 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 이 때 DBTL 2g을 첨가하고 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하면서 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켜, 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 제조하였다.

<52> 제조예 3

<53> 2 L 플라스크에 다이올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 855.5g, 메틸프로필렌 다이올(분자량 90) 43.3 g, 솔비탄 모노라우레이트(분자량: 346.5) 15.5 g(제조원: 알드리치 사), 1,5-나프탈렌 다이이소시아네이트 630.5 g을 혼합한 후 40 내지 50 ℃로 온도를 올려 n-부틸타우레이트(DBTL) 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모

노메틸에테르(HQMMMA) 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA) 427 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 이 때 DBTL 2g을 첨가하고 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하면서 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켜, 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 제조하였다.

<54> 광섬유 코팅용 대전방지성 광경화형 수지 조성물의 제조

<55> 상기 제조예 1 내지 3에서 제조한 올리고머를 이용하여, 하기 표 1에 나타난 바와 같은, 본 발명에 따른 조성물들을 배합하였다.

<56> 【표 1】

중량(%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	비교예 1	실시예 2	비교예 3	실시예 4
제조예 1	57	57					57	57	57	57	57	57							60	60		
제조예 2			57	57									57	57	57	57	57				60	60
제조예 3					57	57																
이소보닐 아크릴레이트(모노머)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10							12	12	12	12
트리에틸프로판 트리아크릴레이트(모노머)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	24	24	20	20	15	15	20	20	20	20
에폭시레이티드 노닐페놀아크릴레이트(모노머)		2		2		2		2		2		2	1		5		10			2		2
Darocure 1173(광개시제)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CGI 1800(광개시제)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Morestst ES-1200(대전방지제)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
Morestst ES-2200(대전방지제)	5	5	5	5	5	5																
Morestst ES-3000(대전방지제)							5	5					5	5	5	5	5	5				
Morestst ES-6000(대전방지제)									5	5												
Celtex-ASA(대전방지제)											5	5										
Paliotol Black L 0080(안료)	2		2		2		2		2		2		2		2		2		2		2	
이소보닐 아크릴레이트, 트리에틸프로판 트리아크릴레이트(이상 알드리치(Aldrich)) 에폭시레이티드 노닐페놀아크릴레이트(이상 사르토머(Sartomer))																						

<57> 조성물의 대전방지 특성 시험

- <58> 상기 실시예 1~18에서 제조한 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 조성물(유색/투명)과 비교예 1, 2, 3, 4 의 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 조성물의 대전방지 특성을 알아보기 위하여 표면 저항을 측정하였다.
- <59> 표면저항의 측정을 위해 상대습도 50±%, 측정 온도 25±℃의 조건과 100,000 클래스의 클린룸에서 히오키(HIOKI)사의 mOhm Hi 3220 TESTER기와 TOA사의 SM-8206 Super Mega Ohm Tester를 사용하여 면적 저항을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.
- <60> 결과값의 비교를 위하여 측정 도막은 50 × 25 cm 유리판에 20±μm의 두께로 하였으며, 광경화 조건은 질소 하에서 1.0 J/cm D 램프를 기준으로 하였다.
- <61> 표면저항은 대전 방지 특성을 나타내는 하나의 기준으로서 일반적으로 표면 저항의 수치가 낮을 수록 대전방지 특성이 증가한다. 일반적으로 코팅 표면에 정전기의 축적을 방지하기 위한 표면 고유저항은 $1 \times 10^{12} \Omega/\text{Sq}$ 이하로 유지하는 것이 바람직하며 대전방지제를 적용한 결과 모두 이 특성을 만족함을 알 수 있다.

<62>

【표 2】

실시예	코팅 두께 (μm)	표면저항 (Ω/Sq)
실시예 1	5	1×10^{11}
실시예 2	5	2×10^{11}
실시예 3	5	1×10^{11}
실시예 4	5	5×10^{10}
실시예 5	5	1×10^{10}
실시예 6	5	5×10^{10}
실시예 7	5	6×10^{10}
실시예 8	5	7×10^{10}
실시예 9	5	5×10^{10}
실시예 10	5	1×10^{11}
실시예 11	5	2×10^{11}
실시예 12	5	5×10^{11}
실시예 13	5	3×10^{11}
실시예 14	5	5×10^{11}
실시예 15	5	1×10^{11}
실시예 16	5	2×10^{11}
실시예 17	5	2×10^{11}
실시예 18	5	1×10^{11}
실시예 19	5	1×10^{11}

<63> 상기 표 2의 비교예 1~4 에서 보는 바와 같이 대전방지제를 첨가하지 않은 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 조성물은 표면저항 특성이 대전방지 특성을 나타내는 기준값 $1 \times 10^{12} \Omega / \text{Sq}$ 보다 높아 대전방지효과가 좋지 않은 것을 알 수 있다. 이에 반해, 본 발명에 따른 실시예 1~18의 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 조성물의 경우로서 모두 기준값 $1 \times 10^{12} \Omega / \text{Sq}$ 보다 낮은 표면 저항을 나타내며 대전방지특성이 양호한 것으로 보인다.

【발명의 효과】

<64> 이상의 실시예 및 비교예를 통하여 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 조성물은 코팅시 표면 저항을 $1 \times 10^{12} \Omega / \text{Sq}$ 이하로 나타내며 양호한 대전방지 특성을 나타낸다. 대전방지특성이 부여된 광섬유 코팅용 광경화형 고분자 조성물이 적용되면 광섬유 이송 시 정전기적 반발에 따른 광섬유의 궤도 이탈로 인한 공정 중단, 코팅 불균일에 따른 기하구조 이상이나 보빈(Bobbin: 광섬유의 실패)에 감길 때 발생할 수 있는 적체 구조 불량에 따른 문제를 방지할 수 있어 점점 고속화되는 광섬유 양산 작업 공정을 보다 원활하게 처리할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(A) 광 중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 40 - 70 중량%, (B) 반응성 모노머 15 - 50 중량%, (C) 광 개시제 0.5 - 10 중량%, 및 (D) 대전방지제 1 - 30 중량%를 포함하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

(E) 안료 1 - 10 중량%를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)가 (i) 폴리올 공중합체 5 - 30 중량%, (ii) 폴리이소시아네이트 20 - 40 중량%, (iii) 아크릴레이트 알코올 20 - 35 중량%, (iv) 우레탄 반응촉매 0.01 - 1 중량% 및 (v) 중합개시제 0.01 - 1 중량%를 포함하는 조성물로부터 제조됨을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

폴리올 공중합체(i)가 분자량이 100 내지 10,000 이고, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 의 반복단위를 포함하며, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카

프로락톤 폴리올 및 링 개환 테트라하이드로퓨란 프로필렌옥사이드 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

폴리올 공중합체(i)가 솔비탄 지방산 에스테르(sorbitan fatty acid ester) 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르(polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester) 중에서 선택된 1종 이상과 혼합하여 사용됨을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 솔비탄 지방산 에스테르 화합물이 폴리올 공중합체에 대해 1 내지 50 중량% 범위의 양으로 사용됨을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 7】

제3항에 있어서,

폴리아소시아네이트(ii)가 2,4-톨리엔다이이소시아네이트, 2,6-톨리엔다이이소시아네이트, 1,3-크실렌다이이소시아네이트, 1,4-크실렌다이이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이이소시아네이트, 1,6-헥산다이이소시아네이트, 이소포론다이이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 8】

제3항에 있어서,

아크릴레이트 알코올(iii)이 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 네오펜틸글리코모노(메타)아크릴레이트, 4-히드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 9】

제3항에 있어서,

우레탄 반응촉매(iv)가 구리 나프티네이트, 코발트 나프티네이트, 아연 나프테이트, n-부틸틴라우레이트, 트리스틸아민, 2-메틸트리에틸렌디아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 10】

제3항에 있어서,

중합개시제(v)가 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 파라-벤조퀴논, 페노티아진 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

광중합성 모노머(B)가 하나 이상의 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 또는 비닐기를 가지며, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 이소보닐메타아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 비스페놀 에톡실레이트 디아크릴레이트, 에톡실레이트 페놀 모노아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가형 트리에틸프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 에톡실레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 에톡실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

광개시제(C)가 Irgacure#184, Irgacure#907, Irgacure#500, Irgacure#651, Darocure#1173, Darocure#116, CGI#1800 및 CGI#1700으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.

【청구항 13】

제 1항에 있어서,

대전방지제(D)가 Morestst ES-1200, Morestst ES-1801, Morestst ES-1895, Morestst ES-2200, Morestst ES-2300, Morestst ES-2400, Morestst ES-2500, Morestst ES-3000, Morestst

ES-3300, Morestst ES-6000, Morestst ES-6500, Celtex-ASA, 및 Celtex-AS7로 이루어진 군으로
부터 선택된 것임을 특징으로 하는, 광섬유 코팅용 광경화형 대전방지성 수지 조성물.